

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07118868  
PUBLICATION DATE : 09-05-95

APPLICATION DATE : 20-10-93  
APPLICATION NUMBER : 05262629

APPLICANT : SUMITOMO METAL MINING CO LTD;

INVENTOR : KUNIMINE NOBORU;

INT.CL. : C23C 18/44 B22F 1/02 B22F 9/24 H01G 4/12

TITLE : PRODUCTION OF PALLADIUM-COATED SPHERICAL SILVER POWDER

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a silver-palladium powder most appropriately used as a powdery starting material for the silver-palladium base by forming fine silver particles from a silver nitrate aq. solution, polyvinyl pyrrolidone and sodium borohydride, etc., and adding another aq. solution contg. palladium nitrate and aq. ammonia and hydrazine hydrate, etc., to the resulting aq. solution contg. fine silver particles.

CONSTITUTION: The fine silver particles are formed at about 5 to 50°C from an aq. solution contg. silver nitrate or silver nitrate and aq. ammonia, polyvinyl pyrrolidone and at least one reducing agent selected from sodium borohydride, hydrazine hydrate, hypophosphorous acid, formalin, L-ascorbic acid and hydroquinone. Then the palladium-coated, spherical silver powder is produced at about 20 to 80°C by adding another aq. solution contg. palladium nitrate and aq. ammonia and at least one reducing agent selected from hydrazine hydrate, hypophosphorous acid and sodium borohydride to the resulting aq. solution contg. the fine silver particles. Thus, the objective silver powder having good dispersibility can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118868

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	18/44			
B 2 2 F	1/02	A		
	9/24	E		
H 0 1 G	4/12	3 6 4		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-262629

(22)出願日 平成5年(1993)10月20日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 國峯 登

東京都八王子市千人町2-6-18

(54)【発明の名称】 バラジウム被覆球状銀粉の製造方法

(57)【要約】

【目的】 任意のAg/Pd比で分散性が良く、Ag/Pdペースト用の原料粉として最適なバラジウム被覆銀粉を作るに適した製造方法を提案する。

【構成】 含銀水溶液にポリビニールピロリドンと水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤又は亜硫酸塩とハイドロキノン等の還元剤を添加して分散性の良好な銀粒子を液中で生成させ、これに含バラジウム水溶液と抱水ヒドラジン等の還元剤を添加して銀粉の表面にバラジウムを被覆する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝酸銀又は硝酸銀とアンモニア水を含む水溶液と、ポリビニールピロリドンと、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム、抱水ヒドラジン、次亜磷酸、ホルマリン、L-アスコルビン酸、ハイドロキノンのうち少なくとも1種を用いて銀微粒子を生成させ、次いで該銀微粒子を含む水溶液に硝酸パラジウムとアンモニア水を含む水溶液と、還元剤として抱水ヒドラジン、次亜磷酸、水素化ホウ素ナトリウムのうち少なくとも1種とを添加することを特徴とするパラジウム被覆球状銀粉の製造方法。

【請求項2】 硝酸銀又は硝酸銀とアンモニア水を含む水溶液と、還元剤として、一般式 $X-(C=C)n-Y$ から成り、 $n$ が0、3、5であり、 $X$ と $Y$ が等しいまたは異なった1～3個のOH基または $NH_2$ 基である化合物を用い、添加剤として、亜硫酸塩または重亜硫酸塩を用いて銀微粒子を生成させ、次いで該銀微粒子を含む水溶液に硝酸パラジウムとアンモニア水を含む水溶液と、還元剤として抱水ヒドラジン、次亜磷酸及び水素化ホウ素ナトリウムのうち少なくとも1種を添加することを特徴とするパラジウム被覆球状銀粉の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子工業分野における電極材料として、特に積層セラミックコンデンサ用内部電極に適したパラジウム被覆球状銀粉の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子工業の分野で、円板型セラミックコンデンサ用の銀ペーストは最大の用途であるが、積層セラミックチップコンデンサ（以後MLCCと略記する）に移行したことにより、内部電極材料は、パラジウムや銀-パラジウム系のペーストに変りつつあることは周知の事実である。MLCCの内部電極剤の焼結は、普通1350℃付近であり、殆んどパラジウム粉が使用されている。しかし、コスト低減を目的とした誘電体焼結温度の低下に伴う銀-パラジウムペーストの使用の増加、とくに鉛リラクサ材料の開発に付随して、銀の比率が85%～90%を占める、銀-パラジウムペーストの使用が進み、一層のコスト低減が図られている。即ち、従来の高温焼成用誘電体に、数パーセントのガラス質を添加することにより、焼成温度を1100℃程度まで下げたり、またケミカル法によるサブミクロン微粒誘電体の合成技術によって、内部電極組成中銀比率の高い、銀-パラジウムペーストが、用いられる様になった。

【0003】 Ag-Pd系合金状態図を参考とし、誘電体の焼成温度での使用に適した銀-パラジウム比をえらび、これらの比率で銀粉とパラジウム粉を混合し、混練することによって銀-パラジウムペーストを製造する方法が一般的であるが、銀イオン、パラジウムイオンの混

合溶液から抱水ヒドラジン、次亜磷酸および水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤を用いて、いわゆる凝合金粉沈澱を得る方法も米国特許第3385799号に記載され、MLCC用内部電極剤としての評価がなされている。

【0004】 現在においても、銀粉とパラジウム粉の混合ペーストは主流として使用されているが、両粉体の粒子形状、粒径、内部結晶構造の検討などを考慮した上での選択は困難で、特に三本ロールミル混練技術は工夫を必要とされている。銀-パラジウム合金粉であって化学的な共沈還元粉は、X線回折調査では合金状態を示さないで、数百度の熱処理をされてロール分散性が劣化してしまう等の欠陥を示している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 任意の銀-パラジウム比で、ロール分散性が劣化することがなく、銀-パラジウムペースト用の原料粉として最適な銀-パラジウム粉を作るに適した製造方法を提案することを課題としている。

## 【0006】

【課題を解決する為の手段】 本発明は、硝酸銀又は硝酸銀とアンモニア水を含む水溶液と、ポリビニールピロリドンと、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム、抱水ヒドラジン、次亜磷酸、ホルマリン、L-アスコルビン酸、ハイドロキノンのうち少なくとも1種を用いて銀微粒子を生成させ、次いで該銀微粒子を含む水溶液に硝酸パラジウムとアンモニア水を含む水溶液と、還元剤として抱水ヒドラジン、次亜磷酸、水素化ホウ素ナトリウムのうち少なくとも1種とを添加する点に特徴がある。

【0007】 又、本発明は硝酸銀又は硝酸銀とアンモニア水を含む水溶液と、還元剤として、一般式 $X-(C=C)n-Y$ から成り、 $n$ が0、3、5であり、 $X$ と $Y$ が等しいまたは異なった1～3個のOH基または $NH_2$ 基である化合物を用い、添加剤として、亜硫酸塩または重亜硫酸塩を用いて銀微粒子を生成させ、次いで該銀微粒子を含む水溶液に硝酸パラジウムとアンモニア水を含む水溶液と、還元剤として抱水ヒドラジン、次亜磷酸及び水素化ホウ素ナトリウムのうち少なくとも1種を添加する点に特徴がある。

## 【0008】

【作用】 任意の比率を持つパラジウム被覆銀粉の製造では、その核となる銀粒子の粒径の制御が基本となる。本発明者は粒径0.1μmから3μmに至る単分散の分散性の極めて良好な球状銀粉の製造方法を提案した（特願平4-296617及び特願平4-351353参照）。

【0009】 すなわち、銀粒子径の制御方法の基本は、反応液のpH（アンモニア水添加量）と温度であるが、さらに併用するポリビニールピロリドンの濃度と重合度の制御が必要である。図1に10℃のL-アスコルビン

3

酸とアンモニア水の溶液中にポリビニールピロリドンに添加して銀粒子を生成させた場合の液のpHと発生した銀粒子の平均粒径との関係をしめした(図1において線(A)はポリビニールピロリドンの添加量が4g/lであり、線(B)は6g/lであり、線(C)は10g/lの場合である)。すなわち、生成する銀の粒子は液のpHが低い程小さく、ポリビニールピロリドンの添加量が多い程小さくなる傾向を示し、pH=2.8ではポリビニールピロリドンの添加量が4g/l、6g/l、10g/lの場合は銀の粒子径がそれぞれ0.3 $\mu$ m、0.2 $\mu$ m、0.1 $\mu$ mとなることが判った。

【0010】銀粒子が生成する初期においては、大体200Åの微小な銀粒子が発生して核となり、2~3分の間に粒成長が進んでそれぞれの条件での粒径の銀粒子となる。ポリビニールピロリドンを使う場合還元剤としては水素化ホウ素ナトリウム、抱水ヒドラジン、次亜磷酸、ホルマリン、L-アスコルビン酸、ハイドロキノンが使用可能であるが、還元速度が早過ぎると銀粒子の粒成長が充分行なわれず、凝集した状態の銀粒子が発生してしまう傾向が強いので適切な還元速度となる還元剤が望ましく、前記の還元剤の中ではL-アスコルビン酸が望ましい。

【0011】本発明は上記の様に、まず核となる単分散の分散性の良好な銀粒子を形成させておき、それにパラジウムを還元して被覆させることにより、ロール分散性が劣化することのないパラジウム被覆銀粉を作る反応機構を採用した訳である。

【0012】前記の銀粒子の粒成長が終了して直ぐに硝酸パラジウムとアンモニア及び還元剤を入れた後に銀粒子の表面のパラジウム層の成長が行なわれる訳であるが、この場合も還元剤の還元速度が早過ぎるとパラジウム層の成長よりは粒子同志の結合すなわち凝集した状態の銀粒子が発生してしまう傾向が強いので、適切な還元速度となる還元剤が望ましい。還元剤としては抱水ヒドラジン、次亜磷酸、水素化ホウ素ナトリウムが使用可能であるが、還元速度の点および還元した後に残留物が悪い影響をしない点から抱水ヒドラジンが望ましい。

【0013】ここで、銀粒子の成長が終了する前に、すなわち、溶液中に銀イオンが残っている状態で硝酸パラジウムを入れてパラジウムの還元を開始させると、銀が混入して不完全なパラジウム被覆となるので、必要により液中の銀イオン濃度の分析を行うのが良い。

【0014】又、銀粒子の成長が終了して直ぐに硝酸パラジウムを入れてパラジウムの還元を開始させないと、液を攪拌しているうちに銀粒子同志が凝集してしまい、その後のパラジウムの還元の際に、凝集した銀粒子をまとめてパラジウムで被覆するような不完全なパラジウム被覆をしてしまうので、銀粒子の成長の終了およびパラジウム被覆の開始のタイミングを調整するのが良い。

【0015】銀粒子を生成させる時の温度は、低温では

4

液pHと発生した銀粒子の平均粒径との関係が直線的であるのに対して、温度が高くなると直線的でなくなるので粒径の制御がやりにくくなり、又、低温ほどMLCC用内部電極形成用のペーストに適した小さな粒径の銀粉が作成しやすいので5~50℃好ましくは10~20℃が良い。

【0016】パラジウム被覆を行なう時の温度が20℃未満の温度では被覆速度が遅過ぎるので良くなく、又80℃を超える温度では急激な還元反応が起きて均一な粉末は生成せず、危険な状態も生じてしまう恐れがあるので、20~80℃好ましくは30~60℃が良い。

【0017】銀粒子の粒径が1 $\mu$ m以上のものを作成するには、還元剤としてハイドロキノン等の一般式X-(C=C)n-Yから成り、nが0、3、5であり、XとYが等しいまたは異なった1~3個のOH基またはNH<sub>2</sub>基である化合物を用い、添加剤として、亜硫酸塩または重亜硫酸塩を用いる方法により作成するのが良く、さらに同様にパラジウム被覆を行なうことにより、粒径が2~5 $\mu$ mの比較的大きな粒径を持ち、ロール分散性が劣化することが無いパラジウム被覆銀粉を製造することが出来る。

【0018】本発明で製造した粉を用いたペーストを塗布し、焼成すなわちメタライズされた電極の表面は平滑で、特有なレース模様すなわち基板が所々見えてしまう様なこともなく極めて優れたものであった。

【0019】本発明で得られた粉は外周面がパラジウムで形成されているので、ペーストに用いた粉のAu/Pd比から予測されるメタライズ温度よりも実際のメタライズ温度が高くなる傾向があり、結果的に高価なPdの使用量を節約出来るといった効果もある。

【0020】又、本発明で得られた粉はその製造工程において塩素イオンを含む原料を使用しないので塩素イオンを全く含まなく、従ってペーストとして使用した時に、パルス電圧により絶縁抵抗が急激に低下する現象が生じないという優れた特性を有している。

【0021】

【実施例】

実施例1

ガラス容器内で、純水1リットルにL-アスコルビン酸8.2g、和光純薬(株)製ポリビニールピロリドン(型番PVPK-90)1.5gを溶解して、温度を10℃に保った。これに硝酸銀19.8g、純水200ml、アンモニア水(比重0.90)17mlからなる銀アンモニア錯塩水溶液を添加して攪拌した(500rpm)。3分後に黒色の銀粒子のサスペンションが生成し、一部サンプリングして調査したところ銀粒子の粒径は0.15 $\mu$ mの真球状であった。

【0022】次に抱水ヒドラジン3.5gと純水100mlの還元液を添加し、さらにパラジウム5.6gを含有する硝酸パラジウムアンモニア錯塩水溶液を添加し、

これらを30℃に保ちながら撹拌した(500rpm)。20分後に生成した黒色沈殿を分離したところ、17.6gの粉末が得られた。

【0023】電子顕微鏡(SEM)観察により、得られた粉末はその各粒子が強く凝集することなく、ほぼ独立した状態あることが判り、顕微鏡写真で100個の粒子の測定から得た平均粒径は0.21μm、分散係数は0.03であった。又、分析結果からは粉末のAg/Pd比は70/30であった。

【0024】得られた粉体を用いてペーストを作成し、印刷、焼成したところ、焼成面は光沢があり、平滑であった。又、焼成膜の比抵抗は、1100~1150℃で焼成した場合、25μΩ・cmと優れたものであった。

#### 【0025】実施例2

ガラス容器内で、純水0.5リットルにL-アスコルビン酸7.7g、ポリビニールピロリドン(PVPK90)1.0gを溶解して、温度を10℃に保った。これに硝酸銀19.8g、純水200ml、アンモニア水(比重0.90)17mlからなる銀アンモニア錯塩水溶液を添加して撹拌した。

【0026】得られた黒色の銀粒子のサスペンションに1分後にポリビニールピロリドン(PVPK90)4g、純水200mlの溶液を加えた(ここでさらにポリビニールピロリドンを追加したのは、より小さな粒子を得るためである)。

【0027】つぎに抱水ヒドラジン3.5gと純水100mlの還元液を添加し、さらにパラジウム4.0gを含む硝酸パラジウムアンモニア錯塩溶液を添加し、これらを50℃に保ちながら撹拌を続けた。

【0028】被覆粉15.0gが得られ、その平均粒径は0.11μmで、その組成はAg/Pd=75/25であった。

#### 【0029】実施例3

ガラス容器内で、純水0.7リットルにL-アスコルビン酸8.5g、ポリビニールピロリドン(PVPK90)1.5g及びアンモニア水5mlを溶解して温度を10℃に保った。これに硝酸銀19.8g、純水200ml、アンモニア水17mlからなる銀アンモニア錯塩水溶液を添加し撹拌した(pHは11.2を示した)。

【0030】得られた黒色の銀粒子サスペンションに抱水ヒドラジン3.5gとパラジウム5.5gを含む硝酸パラジウムアンモニア錯塩水溶液を添加し、これらを70℃に加温しながら撹拌を続けたところ、2~3分でパラジウム被覆反応が終了した。

【0031】被覆粉17.6gが得られ、その平均粒径は0.66μm、分散係数は0.05で、電子顕微鏡(SEM)観察の結果では球状の単分散状態の粉体であった。又、粉体の組成はAg/Pd=70/30であった。

#### 【0032】実施例4

ガラス容器内で、純水0.5リットルにL-アスコルビン酸4g、ポリビニールピロリドン(PVPK90)2.0gを溶解して温度を10℃に保った。これに硝酸銀9.45g、純水100ml、アンモニア水8mlからなる銀アンモニア錯塩水溶液を添加し撹拌した。

【0033】得られた黒色の銀粒子のサスペンションに2分後に抱水ヒドラジン7.5gとパラジウム14.1gを含む硝酸パラジウムアンモニア錯塩水溶液を添加し、これらを70℃に保ちながら撹拌を続けたところ、2~3分で反応が終了した。

【0034】被覆粉19.7gが得られ、その平均粒径は0.26μm、分散係数は0.05であり、粉体の組成はAg/Pd=30/70であった。この粉体を用いてペーストを作成し、基板上にスクリーン印刷し、1280℃で焼成を行なったところ、焼成膜は平滑で、レース模様が全くなく優れたものであった。尚、焼成膜の比抵抗は47μΩcmであった。

#### 【0035】実施例5

ガラス容器内で、純水1.8lに、ゼラチン5g、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>70g、アンモニア水30ml及びヒドロキノン20gを溶解して温度を10℃に保った。これに硝酸銀85g、純水100ml、アンモニア水74mlからなる銀アンモニア錯塩水溶液を添加して撹拌した。

【0036】2~3分後に平均粒径が1.8μmの真球状銀微粒子を含んだ黒色のサスペンションが得られ、直ちに抱水ヒドラジン10mlとパラジウム23.1gを含む硝酸パラジウムアンモニア錯塩水溶液を添加し、これらを65℃に保ちながら撹拌を続けた。反応は4~5分で終了し、被覆粉76.3gが得られ、その平均粒径は2.3μm、分散係数は0.4、粉体の組成はAg/Pd=70/30であった。

#### 【0037】実施例6

ガラス容器内で、純水1.0lに、ポリビニールピロリドン(PVPK30)2.0g、ベンシル(NaBH<sub>4</sub>12重量%、NaOH40重量%、他水)6g、を溶解した(温度は20℃)。これに硝酸銀18.4g、純水100ml、アンモニア水16mlからなる銀アンモニア錯塩水溶液を添加して撹拌した。

【0038】2分後に、得られている黒色の銀粒子のサスペンションにベンシル10gとパラジウム6.3gを含む硝酸パラジウムアンモニア錯塩水溶液を添加して撹拌を続けた(温度は30℃)。撹拌を13分間継続し、被覆粉17.6gが得られ、その平均粒径は1.63μm、分散係数は0.21、組成はAg/Pd=65/35であり、粒子が軽く凝集し粒子の真球性はやや良くないが、分散性の良い粉体が得られた。

#### 【0039】

【発明の効果】本発明により、MLCC用内部電極用ペーストおよび一般HIC用ペーストの原料として好適で、粒子が球状で分散性が良く、任意のAg/Pd比の

(5)

特開平7-118868

7

8

パラジウム被覆銀粉が製造でき、又その粒径も0.1  $\mu$ mから5  $\mu$ mまで制御可能な優秀な方法である。又、本発明により得られるパラジウム被覆銀粉は全く塩素イオンを含有しないので電氣的にも安定したものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法によりパラジウム被覆銀粉を製造する場合の粉粒子の核となる銀粒子を製造する際の液のpHと発生した銀粒子の平均粒径との関係を示す図である。

【図1】

